

(5)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-199741

(43)Date of publication of application : 27.07.1999

(51)Int.Cl.

C08L 29/04  
C08K 5/053  
C08L 77/00

(21)Application number : 10-013306

(71)Applicant : NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO LTD:THE

(22)Date of filing : 07.01.1998

(72)Inventor : YAMAMOTO TOMOYUKI  
ONISHI HIDEFUMI

## (54) RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition which is highly practicable and can give, especially, food packaging materials for retort sterilization excellent in transparency, uniformity, retorting resistance, etc., by melt-mixing a polyamide resin with an alcoholic compound and adding an ethylene/vinyl acetate copolymer saponificate to the mixture.

SOLUTION: The polyamide resin used desirably is an amorphous nylon or an aliphatic nylon. The alcoholic compound used is desirably a polyhydric alcohol. The weight ratio polyamide resin/alcoholic compound is desirably 99/1 to 60/40. Desirably that the melt mixing is performed at 100-280° C. The weight ratio melt mixture/ethylene-vinyl acetate copolymer saponificate (EVOH) is desirably 4/96 to 40/60. The mixing of the melt mixture with EVOH is desirably carried by melt mixing, and the melting temperature in this mixing is desirably 150-250° C.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.12.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-199741

(43) 公開日 平成11年(1999) 7 月27日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

C08L 29/04

C08L 29/04

S

D

C08K 5/053

C08K 5/053

C08L 77/00

C08L 77/00

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平10-13306

(22) 出願日

平成10年(1998) 1 月 7 日

(71) 出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社

大阪府大阪市北区大淀中一丁目 1 番88号

梅田スカイビル タワーイースト

(72) 発明者 山本 友之

大阪府茨木市室山 2 丁目13番 1 号 日本合

成化学工業株式会社中央研究所内

(72) 発明者 大西 英史

大阪府茨木市室山 2 丁目13番 1 号 日本合

成化学工業株式会社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 透明性、成形性、耐レトルト性等に優れるポリアミド系樹脂とエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 ポリアミド系樹脂とアルコール系化合物を熔融混合した後、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化合物を加えてなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミド系樹脂とアルコール系化合物を溶融混合した後、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物を加えてなることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】 ポリアミド系樹脂が、非晶質ナイロンおよび/または脂肪族ナイロンであることを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 アルコール系化合物が、多価アルコールであることを特徴とする請求項1または2記載の樹脂組成物。

【請求項4】 ポリアミド系樹脂とアルコール系化合物の溶融混合時の溶融温度が100～280℃であることを特徴とする請求項1～3いずれか記載の樹脂組成物。

【請求項5】 ポリアミド系樹脂とアルコール系化合物の溶融混合重量比が99/1～60/40であることを特徴とする請求項1～4いずれか記載の樹脂組成物。

【請求項6】 ポリアミド系樹脂とアルコール系化合物の溶融混合物とエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物との配合重量比が4/96～40/60であることを特徴とする請求項1～5いずれか記載の樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリアミド系樹脂とエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（以下、EVOHと略記する）からなる樹脂組成物に関し、更に詳しくは透明性及耐レトルト性に優れた樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より、EVOHは、そのガスバリア性や透明性を生かして、食品をはじめとする各種の包装用フィルムとして、多用されている。しかし、その反面EVOHは、親水性であるため、水分の透過性が大きく耐熱水性に欠け、また硬直で耐衝撃性にも欠ける等の欠点も有しており、これらの欠点を改善すると同時にEVOHの成形性の向上を手段として、EVOHにポリアミド系樹脂を配合することが、従来より数多く試みられている（特公昭44-24277号公報、特公昭48-22833号公報、特開昭50-121347号公報、特公昭60-24813号公報、特公昭60-24814号公報、特開昭64-9238号公報、特開平4-76039号公報、特公平5-1819号公報等）。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、EVOHとポリアミド系樹脂を溶融混合するにあたって、単に溶融混合するだけでは、ある種のポリアミド系樹脂を使用した場合は、両者の相溶性が悪いために得られたEVOHとポリアミド系樹脂の樹脂組成物の透明性が低下したり、また、フィルム等に成形するときの成形性が低下したり、更には食品の包装用途に用いたときの耐レトルト性等の物性が低下する恐れもあり、これらの心配のな

い良好なEVOHとポリアミド系樹脂の樹脂組成物が望まれるところである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 そこで、本発明者はかかる問題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、ポリアミド系樹脂とアルコール系化合物を溶融混合した後、EVOHを加えてなる樹脂組成物が、上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0005】

【発明の実施の形態】 以下、本発明について具体的に説明する。本発明に用いられるポリアミド系樹脂としては、ポリカプラミド（ナイロン-6）、ポリ- $\omega$ -アミノヘプタン酸（ナイロン-7）、ポリ- $\omega$ -アミノノナン酸（ナイロン-9）、ポリウンデカンアミド（ナイロン-11）、ポリラウリルラクタム（ナイロン-12）、ポリエチレンジアミンアジパミド（ナイロン-2、6）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン-4、6）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン-6、6）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン-6、10）、ポリヘキサメチレンデカミド（ナイロン-6、12）、ポリオクタメチレンアジパミド（ナイロン-8、6）、ポリデカメチレンアジパミド（ナイロン-10、8）、カプロラクタム/ラウリルラクタム共重合体（ナイロン-6/12）、カプロラクタム/ $\omega$ -アミノノナン酸共重合体（ナイロン-6/9）、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体（ナイロン-6/6、6）、ラウリルラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体（ナイロン-12/6、6）、エチレンジアミンアジパミド/ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体（ナイロン-2、6/6、6）、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート/ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体（ナイロン-6、6/6、10）、エチレンアンモニウムアジペート/ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体（ナイロン-6/6、6/6、10）、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ヘキサメチレンイソフタルアミド/テレフタルアミド共重合体あるいはこれらのポリアミド系樹脂をメチレンベンジルアミン、メタキシレンジアミン等の芳香族アミンで変性したものやメタキシレンジアンモニウムアジペート等が挙げられ、これらの1種または2種以上が用いられ、更にはこれらの中でも、ヘキサメチレンイソフタルアミド/テレフタルアミド共重合体等の非晶質ナイロンやカプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体（ナイロン-6/6、6）、ポリラウリルラクタム（ナイロン-12）等の脂肪族ナイロンが好適に用いられる。

【0006】 また、上記のポリアミド系樹脂に溶融混合

されるアルコール系化合物としては、アルコール性OH基を有するものであれば、特に限定されず、具体的にはエチルアルコール、メチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、カプリルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、ペンタデシルアルコール、セチルアルコール、ヘプタデシルアルコール、ステアリルアルコール、ノドデシルアルコール、エイコシルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール、アリルアルコール、クロチルアルコール、プロパルギルアルコール、シクロペンタンアルコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、シンナミルアルコール、フルフリルアルコール、脂肪酸モノグリセリド等の1価のアルコールやグリコール、ジグリコール、トリグリコール、ポリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,5-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、1,3,5-ヘキサントリオール、トリメチルプロパン、グリセロール、ジグリセリン、ソルビトール、ステアリン酸ペンタエリスリトール、アジピン酸ペンタエリスリトール、ピロリドンカルボン酸ジペンタエリスリトール、グルタミン酸ジペンタエリスリトール、無水マレイン酸変性ウッドロジンペンタエリスリトール等の多価アルコールや更には低重合度のポリビニルアルコール系樹脂等のアルコール系化合物を挙げることができ、好適にはジグリコール、トリグリコール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、1,3,5-ヘキサントリオール、グリセロール、ソルビトール等の多価アルコールが用いられる。

【0007】更に、上記のポリアミド系樹脂とアルコール系化合物の溶融混合物に配合されるEVOHとしては、特に限定されないが、エチレン含量60モル%以下（更には20～55モル%）で、酢酸ビニル成分のケン化度が90モル%以上（更には95モル%以上）のものが用いられ、エチレン含量が60モル%を越えると、ガスバリア性が低下し、また、ケン化度が90モル%未満では、ガスバリア性が低下したり、熱安定性が悪くなったりして好ましくない。

【0008】また、該EVOHは更に少量のプロピレン、イソブテン、 $\alpha$ -オクテン、 $\alpha$ -ドデセン、 $\alpha$ -オクタデセン等の $\alpha$ -オレフィン、不飽和カルボン酸又は

その塩・部分アルキルエステル・完全アルキルエステル・ニトリル・アミド・無水物、不飽和スルホン酸又はその塩等のモノマーを含んでいても差支えない。また、EVOHのメルトインデックス(MI)は、0.5～50g/10分(210℃、2160g荷重)が好ましく、更には1～35g/10分(同上)が好ましい。かかるMIが0.5g/10分(同上)未満では、粘度が高くなり過ぎて溶融押出しができなくなり、逆に50g/10分(同上)を越えると、製膜性が低下して好ましくない。

【0009】本発明においては、EVOHにポリアミド系樹脂を混合するにあたり、該ポリアミド系樹脂に予めアルコール系化合物を溶融混合しておくことを最大の特徴とするもので、かかる溶融混合について説明する。ポリアミド系樹脂とアルコール系化合物の溶融混合比率は、特に限定されないが、通常は、ポリアミド系樹脂/アルコール系化合物の重量比が9.9/1～6.0/4.0が好ましく、更には9.8/2～5.5/4.5が好ましく、かかる重量比が9.9/1を越えるとEVOHとの相溶性改善が不十分なため、フィルムの外観不良を招き、逆に6.0/4.0未満では安定して樹脂組成物をストランド化することが困難となって好ましくない。かかる溶融混合は、100～280℃で行うことが好ましく、更には125～275℃で、かかる温度が100℃未満ではポリアミド系樹脂の溶融性や押出成形性が低下し、逆に280℃を越えるとアルコール系化合物が気化する恐れがあり好ましくない。溶融混合の方法としては、特に限定されないが、通常は単軸押出機、2軸押出機等の押出機を用いることができる。

【0010】上記の方法により、ポリアミド系樹脂とアルコール系化合物の溶融混合物を得ることができ、次いで該溶融混合物をEVOHに配合することにより、本発明の樹脂組成物が得られるのである。該溶融混合物とEVOHの配合重量比は特に限定されないが、通常は、溶融混合物/EVOHの重量比が4/96～4.0/6.0が好ましく、かかる重量比が4/96未満では、耐レトルト性の発現が不十分となり、逆に4.0/6.0を越えるとガスバリア性が低下して好ましくない。また、溶融混合物とEVOHの混合も溶融混合とすることが好ましく、この時の溶融温度は、150～250℃が好ましく、更には155～245℃で、かかる温度が150℃未満では、溶融混合性が低下し、逆に250℃を越えると、EVOHが劣化したり、EVOHとポリアミド系樹脂の反応が促進されたりして好ましくなく、溶融混合の方法としても、特に限定されず、上記同様、単軸押出機、2軸押出機等の押出機を用いることができる。

【0011】更に本発明においては、EVOH或いはポリアミド系樹脂、更にはこれらとアルコール系化合物より得られた本発明の樹脂組成物に、酸化防止剤、滑剤、紫外線吸収剤、難燃剤、着色剤、ブロッキング防止剤、

帯電防止剤、フィラー等を添加することも可能で、また、金属（アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属等）塩が含まれていてもよく、更にはホウ素やシリカ等を含含有していてもよい。かくして、得られた本発明の樹脂組成物は、フィルムやシート等に成形され、更には一軸あるいは二軸に延伸されて、単層のみならず、かかるフィルムやシートを少なくとも一層とする積層体として用いることも有用で、かかる積層体について更に説明する。

【0012】該積層体の製造に当たっては、（ドライ）ラミネートしてもよく、或いは多層押出機により積層体を製造してもよい。ラミネートにより積層体を製造する場合は、本発明の成形物（フィルム、シート等）の片面又は両面に他の基材をラミネートするのであるが、ラミネート方法としては、例えば、該樹脂成形物と他の基材のフィルム、シートとを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物等の公知の接着剤を用いてラミネートする方法等が挙げられる。

【0013】かかる他の基材フィルムとしては、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、EVA、アイオノマー、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、プロピレン- $\alpha$ -オレフィン（炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィン）共重合体、ポリブテン、ポリペンテン等のオレフィンの単独又は共重合体、或いはこれらのオレフィンの単独又は共重合体を不飽和カルボン酸又はそのエステルでグラフト変性したもの等の広義のポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル、ポリアミド、共重合ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、EVOH等が挙げられ、更には、紙、金属箔、1軸又は2軸延伸プラスチックフィルム又はシート、織布、不織布、金属綿条、木質面な

スクリュー内径	40mm
L/D	28
スクリュー圧縮比	3.8
Tダイ	コートハンガータイプ
ダイ巾	450mm
押出温度	C1: 210℃、 H: 230℃
	C2: 220℃、 D: 220℃
	C3: 230℃、
	C4: 230℃

【0016】（成形性）上記の単層熔融成形において、100時間の長時間成形を行った時のフィルム表面のゲルの発生状況を目視観察して、以下の通り評価した。

- --- ゲルの発生が10個/m<sup>2</sup>未満  
 × --- ゲルの発生が10個/m<sup>2</sup>以上

【0017】（耐レトルト性）得られたフィルム（未延

でも使用可能である。積層体の層構成としては、本発明の成形物（フィルム）の層をI（I<sub>1</sub>, I<sub>2</sub>, ...）、他の基材、例えば熱可塑性樹脂層をII（II<sub>1</sub>, II<sub>2</sub>, ...）とすると、フィルム、シート状であれば、I/IIの二層構造のみならず、II/I/II、I/II/I、I<sub>1</sub>/I<sub>2</sub>/II、I/II<sub>1</sub>/II<sub>2</sub>、II<sub>2</sub>/II<sub>1</sub>/I/II<sub>1</sub>/II<sub>2</sub>など任意の組合せが可能である。

【0014】本発明の樹脂組成物は、透明性に優れ、更にはフィルム等に成形するときの成形性に優れ、かつかかるフィルムは耐レトルト性等にも優れ、食品や医薬品、農薬品、工業薬品包装用のフィルム、シート、チューブ、袋、容器等の用途に非常に有用で、特に食品包装用のレトルト殺菌用として実用性が高い。

【0015】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。尚、例中、「部」、「%」とあるのは、特に断りのない限り重量基準を意味する。

実施例1

非晶質ナイロン（三菱化学社製、『Novamid X21』）85部とソルビトール15部を二軸押出機に供給して、250℃（バレル温度）で熔融混合を行って、熔融混合物を得た。次いで、得られた熔融混合物10部とEVOH〔エチレン含有量30モル%、ケン化度99.8モル%〕90部を二軸押出機に供給して、235℃（バレル温度）で熔融混合を行って、本発明の樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物を用いて、以下の評価を行った。

（透明性）かかる樹脂組成物をTダイを備えた単軸押出機に供給し、厚さ30 $\mu$ mのフィルムの成形を行って、100時間後に得られたフィルムのヘイズ値を測定して、以下の通り評価した。

- --- ヘイズ値が10未満  
 × --- ヘイズ値が10以上

尚、単軸押出機による製膜条件は下記の通りとした。

伸フィルム）を120℃で30分間レトルト処理後、室温30分間放置して、該フィルムの外観を目視観察して、以下のとおり評価した。

- --- 透明で変色は認められなかった。  
 × --- ヘイズ又は白化して変色またはデラミが認められた。

## 【0018】実施例2

実施例1において、非晶質ナイロン（三菱化学社製、『Novamid X21』）95部と2, 3-ブタンジオール5部を用いて熔融混合物を得た以外は同様に樹脂組成物を製造して、同様に評価を行った。

## 【0019】実施例3

実施例1において、脂肪族ナイロン（三菱化学社製、『Novamid 2030』）70部と2, 3-ブタンジオール30部を用いて熔融混合物を得た以外は同様に樹脂組成物を製造して、同様に評価を行った。

## 【0020】実施例4

実施例1において、非晶質ナイロン（三菱化学社製、『Novamid X21』）75部とソルビトール25部を用いて熔融混合物を得、更にEVOHとして、エチレン含有量45モル％、ケン化度99.8モル％のEVOHを使用して、その量を80部とし、該熔融混合物を20部とした以外は同様に樹脂組成物を製造して、同様に評価を行った。

## 【0021】実施例5

実施例3において、脂肪族ナイロン（三菱化学社製、『Novamid 2030』）80部とグリセロール20部を用いて熔融混合物を得、更にEVOHを70部とし、該熔融混合物を30部とした以外は同様に樹脂組成物を製造して、同様に評価を行った。

## 【0022】実施例6

実施例3において、脂肪族ナイロン（三菱化学社製、『Novamid 2030』）90部とソルビトール10部を用いて熔融混合物を得た以外は同様に樹脂組成物を製造して、同様に評価を行った。

## 【0023】実施例7

実施例1において、アルコール系化合物を1, 3, 5-ヘキサントリオールに変更した以外は同様に樹脂組成物を製造して、同様に評価を行った。

## 【0024】比較例1

実施例1において、ソルビトールを用いずに、直接非晶

質ナイロン（三菱化学社製、『Novamid X21』）10部とEVOH90部を二軸押出機に供給して、熔融混合を行って、樹脂組成物を製造して、同様に評価を行った。

## 【0025】比較例2

実施例1において、非晶質ナイロン（三菱化学社製、『Novamid X21』）99.7部、ソルビトール0.3部及びEVOH90部を一括ブレンドして二軸押出機に供給して、235℃（バレル温度）で熔融混合を行って、樹脂組成物を製造して、同様に評価を行った。

## 【0026】比較例3

実施例1において、ソルビトールを用いずに、同様に樹脂組成物を製造して、同様に評価を行った。実施例及び比較例の評価結果を表1に示す。

## 【0027】

## 【表1】

	透明性	成形性	耐レトルト性
実施例1	○	○	○
" 2	○	○	○
" 3	○	○	○
" 4	○	○	○
" 5	○	○	○
" 6	○	○	○
" 7	○	○	○
比較例1	×	×	×
" 2	×	△	×
" 3	○	×	○

## 【0028】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、透明性、均一性、耐レトルト性等に優れるため、食品や医薬品、農薬品、工業薬品包装用のフィルム、シート、チューブ、袋、容器等の用途に非常に有用で、特に食品包装用のレトルト殺菌用として実用性が高い。

## 【手続補正書】

【提出日】平成10年12月18日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0025】比較例2実施例1において、非晶質ナイロン（三菱化学社製、『Novamid X21』）9.7部、ソルビトール0.3部及びEVOH90部を一括ブレンドして二軸押出機に供給して、235℃（バレル温度）で熔融混合を行って、樹脂組成物を製造して、同様に評価を行った。実施例及び比較例の評価結果を表1に示す。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】削除

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0027】

## 【表1】

	透明性	成形性	耐レトルト性
実施例 1	○	○	○
" 2	○	○	○
" 3	○	○	○
" 4	○	○	○
" 5	○	○	○
" 6	○	○	○
" 7	○	○	○
比較例 1	×	×	×
" 2	×	△	×